



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 57 164 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 100 57 164.6
㉔ Anmeldetag: 16. 11. 2000
㉕ Offenlegungstag: 23. 5. 2002

⑥ Int. Cl.⁷:
C 08 J 3/16
C 08 J 3/20
C 08 J 5/18
C 08 L 51/08
B 32 B 27/28

D4

DE 100 57 164 A 1

㉑ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:
Etzrodt, Günter, Dr., 70180 Stuttgart, DE;
Grefenstein, Achim, Dr., 67122 Altrip, DE; Bayer,
Robert, 74889 Sinsheim, DE; Wieland, Jenet, 67551
Worms, DE; Rieger, Reinhold, 67061 Ludwigshafen,
DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Pigmentzubereitungen
⑤⑦ Pigmentzubereitungen in Granulatform, enthaltend ein
Pigment (A), mindestens ein thermoplastisches Polymer
(B) und gewünschtenfalls ein Dispergiermittel (C), erhält-
lich durch
a) Dispergierung des Pigments (A) in einer Lösung des
Polymeren (B) in einem organischen Lösungsmittel in An-
oder Abwesenheit eines Dispergiermittels (C) und
b) anschließende Granulatbildung unter Entfernung des
Lösungsmittels.

DE 100 57 164 A 1

DE 100 57 164 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pigmentzubereitungen, welche ein Pigment (A), mindestens ein thermoplastisches Polymer (B) und gewünschtenfalls ein Dispergiermittel (C) enthalten und durch

- a) Dispergierung des Pigments (A) in einer Lösung des Polymeren (B) in einem organischen Lösungsmittel in An- oder Abwesenheit eines Dispergiermittels (C) und
- b) anschließende Granulierung unter Entfernung des Lösungsmittels

erhältlich sind.

[0002] Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Pigmentzubereitungen und zur Einfärbung von Kunststoffmaterialien unter Verwendung der Pigmentzubereitungen sowie Kunststoffmaterialien, Verbundschichtfolien und Kunststoffformteile, die mit den Pigmentzubereitungen eingefärbt sind.

[0003] Bei der Einfärbung von Kunststoffen können eine Reihe von Problemen auftreten, die auf die mangelhafte Einarbeitung der als Farbgeber verwendeten Pigmente zurückzuführen sind. So zeigen z. B. mit transparenten Pigmenten oder mit Glanzpigmenten eingefärbte Kunststoffe oftmals nicht das gewünschte Erscheinungsbild.

[0004] Kunststoffeinfärbungen mit Pigmenten sind dann transparent, wenn die üblicherweise < 15 nm großen Pigmentteilchen in feiner Verteilung vorliegen. Diese kleinen Primärpigmentteilchen neigen jedoch stark zur Agglomeration. Bei der Herstellung von Lacken werden solche Agglomerate unter großem Aufwand in speziellen Mühlen zerkleinert. Bei der Einarbeitung in Kunststoffe gelingt es in der Regel jedoch selbst bei Anwendung gleichläufiger Zweischnckenextruder nicht, transparente Einfärbungen mit dispergierharten Pigmenten, wie transparenten Eisenoxidpigmenten, Rußpigmenten und Perylenpigmenten, stippenfrei zu erzeugen, ohne den Kunststoff unverhältnismäßig zu schädigen.

[0005] Bei den auf plättchenförmigen Pigmentteilchen basierenden Glanzpigmenten ist bei der Einarbeitung in den Kunststoff oftmals eine Veränderung von Pigmentteilchengröße und -form zu beobachten. Die erhaltenen Einfärbungen sind dann koloristisch weniger attraktiv als mit diesen Pigmenten erzeugte Lackierungen und lassen Brillanz und den typischen seidigen Glanz aus der Tiefe vermissen.

[0006] Diese Effekte wirken sich insbesondere auch bei der Fertigung von Karosserieaußenbauteilen aus Kunststoff nachteilig aus und führen dazu, daß lackierte Metallbauteile koloristisch deutlich von mit den gleichen Pigmenten eingefärbten Kunststoffformteilen abweichen. Kunststoffformteile sind aber wegen ihres geringeren Gewichts gegenüber Metallbauteilen für die Automobilindustrie von großem Interesse.

[0007] Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die Einfärbung von Kunststoffen mit Pigmenten allgemein zu erleichtern und insbesondere auch die Herstellung von koloristisch attraktiven Kunststoffeinfärbungen bei schwieriger einzuarbeitenden Pigmenten zu ermöglichen.

[0008] Demgemäß wurden die eingangs definierten Pigmentzubereitungen gefunden.

[0009] Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung dieser Pigmentzubereitungen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- a) das Pigment (A) in einer Lösung des Polymeren (B) in einem organischen Lösungsmittel in An- oder Abwesenheit eines Dispergiermittels (C) dispergiert und
- b) anschließend unter Entfernung des Lösungsmittels granuliert.

[0010] Weiterhin wurde ein Verfahren zur Einfärbung von Kunststoffmaterialien gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in die Kunststoffmaterialien einarbeitet.

[0011] Als Komponente (A) kann in den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen ein organisches oder anorganisches Pigment enthalten sein. Bei den organischen Pigmenten kann es sich dabei um organische Bunt-, Weiß- und Schwarzpigmente (Farbpigmente) und Flüssigkristallpigmente handeln. Anorganische Pigmente können ebenfalls Farbpigmente sowie Glanzpigmente und die üblicherweise als Füllstoffe eingesetzten anorganischen Pigmente sein.

[0012] Im folgenden seien als Beispiele für geeignete organische Farbpigmente genannt:

- Monoazopigmente:
 - C.I. Pigment Brown 25;
 - C.I. Pigment Orange 5, 36 und 67;
 - C.I. Pigment Red 3, 48 : 2, 48 : 3, 48 : 4, 52 : 2, 63, 112 und 170;
 - C.I. Pigment Yellow 3, 74, 151 und 183;
- Disazopigmente:
 - C.I. Pigment Red 144, 166, 214 und 242;
 - C.I. Pigment Yellow 83;
- Anthrachinonpigmente:
 - C.I. Pigment Yellow 147 und 177;
 - C.I. Pigment Violet 31;
- Benzimidazolpigmente:
 - C.I. Pigment Orange 64;
- Chinacridonpigmente:
 - C.I. Pigment Orange 48 und 49;
 - C.I. Pigment Red 122, 202 und 206;
 - C.I. Pigment Violet 19;
- Chinophthalonpigmente:

DE 100 57 164 A 1

C.I. Pigment Yellow 138; – Diktopyrrolopyrrolpigmente:	
C.I. Pigment Orange 71 und 73;	
C.I. Pigment Red, 254, 255, 264 und 270;	
– Dioxazinpigmente:	5
C.I. Pigment Violet 23 und 37;	
– Indanthronpigmente:	
C.I. Pigment Blue 60;	
– Isoindolinpigmente:	
C.I. Pigment Yellow 139 und 185;	10
– Isoindolinonpigmente:	
C.I. Pigment Orange 61;	
C.I. Pigment Yellow 109 und 110;	
Metallkomplexpigmente:	
C.I. Pigment Yellow 153;	15
– Perinonpigmente:	
C.I. Pigment Orange 43;	
– Perylenpigmente:	
C.I. Pigment Black 32;	
C.I. Pigment Red 149, 178 und 179;	20
C.I. Pigment Violet 29;	
– Phthalocyaninpigmente:	
C.I. Pigment Blue 15, 15 : 1, 15 : 2, 15 : 3, 15 : 4, 15 : 6 und 16;	
C.I. Pigment Green 7 und 36;	
– C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz)	25

[0013] Geeignete anorganische Farbpigmente sind z. B.:

– Weißpigmente:	
Titandioxid (C.I. Pigment White 6), Zinkweiß, Farbenzinkoxid; Zinksulfid, Lithopone;	30
– Schwarzpigmente:	
Eisenoxidschwarz (C.I. Pigment Black 11), Eisen-Mangan-Schwarz, Spinellschwarz (C.I. Pigment Black 27); Ruß (C.I. Pigment Black 7);	
– Buntpigmente:	
Chromoxid, Chromoxidhydratgrün; Chromgrün (C.I. Pigment Green 48); Kobaltgrün (C.I. Pigment Green 50); Ultramaringrün;	35
Kobaltblau (C.I. Pigment Blue 28 und 36); Ultramarinblau; Manganblau;	
Ultramarinviolett; Kobalt- und Manganviolett;	
Eisenoxidrot (C.I. Pigment Red 101); Cadmiumsulfoselenid (C.I. Pigment Red 108); Molybdärot (C.I. Pigment Red 104); Ultramarinrot;	40
Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen (C.I. Pigment Brown 24, 29 und 31), Chromorange;	
Eisenoxidgelb (C.I. Pigment Yellow 42); Nickeltitangelb (C.I. Pigment Yellow 53; C.I. Pigment Yellow 157 und 164); Chromtitangelb; Cadmiumsulfid und Cadmiumzinksulfid (C.I. Pigment Yellow 37 und 35); Chromgelb (C.I. Pigment Yellow 34); Bismutvanadat (C.I. Pigment Yellow 184).	45

[0014] Als Beispiele für üblicherweise als Füllstoffe eingesetzte anorganische Pigmente seien transparentes Siliciumdioxid, Quarzmehl, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, natürliche Glimmer, natürliche und gefällte Kreide und Bariumsulfat genannt.

[0015] Neben den organischen Flüssigkristallpigmenten bilden die Glanz- oder Effektpigmente eine besonders interessante Klasse geeigneter Pigmente.

[0016] Die optische Wirkung der Glanzpigmente beruht auf der gerichteten Reflexion von Licht an den überwiegend flächig ausgebildeten, zueinander parallel ausgerichteten, metallischen oder stark lichtbrechenden Pigmentteilchen. Je nach Zusammensetzung der Pigmentplättchen erzeugen Interferenz-, Reflexions- und Absorptionsphänomene winklabhängige Farb- und Helligkeitseindrücke.

[0017] Die Glanzpigmente können sowohl einphasig als auch mehrphasig aufgebaut sein.

[0018] Als einphasige Glanzpigmente sind plättchenförmige Metallpigmente wie die im Handel erhältlichen Aluminiumplättchen von besonderem Interesse.

[0019] Die mehrphasig aufgebauten Glanzpigmente können auf plättchenförmigen Substratteilchen basieren, die ein- oder mehrfach beschichtet werden, oder auf ebenfalls schichtartig aufgebauten Teilchen, die durch aufeinanderfolgendes filmartiges Aufbringen der gewünschten Schichtmaterialien auf eine Trägerfolie, anschließendes Entfernen der Trägerfolie von dem mehrschichtigen Film und dessen Zerkleinerung auf Pigmentteilchengröße hergestellt werden.

[0020] Bei der erstgenannten Variante stellen die bereits genannten plättchenförmigen Metallpigmente, insbesondere die Aluminiumplättchen, und oxidische Plättchen wie Plättchen aus vorzugsweise mit Aluminium und Mangan dotiertem Eisen(III)oxid und Glimmerplättchen bevorzugte Substratmaterialien dar. Bei der zweitgenannten Variante werden als Materialien für die zentrale Schicht bevorzugt Metalle wie Aluminium und Oxide wie Siliciumdioxid eingesetzt. Als Beschichtungsmaterialien dienen bei beiden Varianten üblicherweise Metalloxide und Metalle.

[0021] Als Beispiele für einfach beschichtete Pigmentplättchen seien mit Titandioxid, Eisen(III)oxid oder niederen Titanoxiden und/oder Titanoxynitriden beschichtete Glimmer- und Aluminiumplättchen genannt. Goniochromatische

Glanzpigmente, die besonders ausgeprägte winkelhabhängige Farbwechsel zeigen, können durch Belegen der Substratplättchen (z. B. Aluminium-, Eisenoxid- oder bereits titandioxidbeschichtete Glimmerplättchen) mit abwechselnden Schichten niedrigbrechender Materialien wie Siliciumdioxid und Magnesiumfluorid und hochbrechenden Materialien wie Eisen(III)oxid, Titandioxid und den weiteren bereits genannten Titanverbindungen erhalten werden.

5 [0022] Derartige mehrphasige Glanzpigmente sind bekannt und im Handel z. B. unter den Namen Paliochrom® und Variocrom® (BASF), Iridin® und Xirallic® und Colorstream® (Merck) sowie Chromaflair® (Flex Products) erhältlich.

[0023] Als Komponente (B) enthalten die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen ein oder mehrere thermoplastische Polymere.

10 [0024] Beispiele für bevorzugte Polymere (B) sind die Acrylharze, Styrolpolymere, Polycarbonate, Polyamide, Polyester, thermoplastischen Polyurethane, Polyethersulfone, Polysulfone, Vinylpolymere oder deren Mischungen, wobei die Acrylharze, die Styrolpolymere und die thermoplastischen Polyurethane besonders geeignet sind.

[0025] Als geeignete Acrylharze seien die Polyalkyl- und/oder -arylester der (Meth)Acrylsäure, Poly(meth)acrylamide und Poly(mieth)acrylnitril genannt. Bevorzugte Acrylharze sind Polyalkylmethacrylate, auch in schlagzäh modifizierter Form, wobei Polymethylmethacrylat (PMMA) und schlagzähmodifiziertes Polymethylmethacrylat (HI(High Impact)-PMMA) besonders bevorzugt sind. Vorzugsweise enthält das PMMA einen Anteil von in der Regel nicht mehr als 20 Gew.-% an (Meth)Acrylatcomonomeren wie n-Butyl(meth)acrylat oder Methylacrylat. HI-PMMA ist durch geeignete Zusätze schlagzäh ausgerüstet. Als Schlagzähmodifizierer kommen z. B. EPDM-Kautschuke, Polybutylacrylate, Polybutadien, Polysiloxane oder Methacrylat/Butadien/Styrol(MBS)- und Methacrylat/Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymerisate in Frage. Geeignete schlagzähmodifizierte PMMA sind beispielsweise beschrieben von M. Stickler, T. Rhein in Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry Vol. A21, Seiten 473-486, VCH Publishers Weinheim, 1992, und H. Dominighaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, VDI-Verlag Düsseldorf, 1992. Geeignete Polymethylmethacrylate sind dem Fachmann im übrigen bekannt und z. B. unter den Handelsmarken Lucryl® (BASF AG) und Plexiglas® (Röhm GmbH) erhältlich.

25 [0026] Als Styrolpolymere kommen alle (Co)Polymeren in Frage, die vollständig oder in Teilen aus vinylaromatischen Verbindungen aufgebaut sind. Geeignete vinylaromatische Verbindungen sind z. B. Styrol und Styrolerivate wie ein- oder mehrfach alkyl- und/oder halogensubstituiertes Styrol sowie entsprechende Naphthylverbindungen. Bevorzugt wird auf Styrolcopolymerisate zurückgegriffen.

[0027] Hierzu zählen beispielsweise Pfropfcopolymerisate von Acrylnitril und Styrol auf Butadienkautschuke, auch als ABS-Polymerisate bekannt (z. B. das Handelsprodukt Terluran® der BASF AG), Pfropfcopolymerisate von Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylatkautschuke, auch als ASA-Polymerisate bekannt (z. B. das Handelsprodukt Luran® S der BASF AG), oder Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate, auch SAN-Copolymerisate genannt (z. B. das Handelsprodukt Luran® der BASF AG). Geeignete Styrolcopolymerisate werden nachfolgend ebenfalls unter den für das Hinterspritzen in Frage kommenden Kunststoffmaterialien eingehend beschrieben. Als Polymer (B) besonders bevorzugte Styrolpolymere sind ASA-Polymerisate.

35 [0028] Geeignete Polycarbonate sind an sich bekannt. Unter Polycarbonaten im Sinne der Erfindung fallen auch Copolycarbonate. Die (Co)Polycarbonate haben vorzugsweise ein Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert M_w , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) im Bereich von 10 000 bis 200 000 g/mol. Bevorzugt liegt M_w im Bereich von 15 000 bis 100 000 g/mol. Dies entspricht relativen Lösungsviskositäten im Bereich von 1,1 bis 1,5, gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung in Dichlormethan bei 25 °C, bevorzugt von 1,15 bis 1,33.

40 [0029] Polycarbonate sind z. B. entsprechend den Verfahren der DE-C-13 00 266 durch Grenzflächenpolykondensation oder gemäß dem Verfahren der DE-A-14 95 730 durch Umsetzung von Diphenylcarbonat mit Bisphenolen erhältlich. Bevorzugtes Bisphenol ist 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan, üblicherweise als Bisphenol A bezeichnet.

45 [0030] Anstelle von Bisphenol A können auch andere aromatische Dihydroxyverbindungen verwendet werden, insbesondere 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)pentan, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfan, 4,4'-Dihydroxydiphenylether, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 1,1-Di-(4-hydroxyphenyl)ethan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl oder Dihydroxydiphenylcycloalkane, bevorzugt Dihydroxydiphenylcyclohexane oder Dihydroxycyclopentane, insbesondere 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, sowie Mischungen der vorgenannten Dihydroxyverbindungen.

50 [0031] Besonders bevorzugte Polycarbonate sind solche auf der Basis von Bisphenol A oder Bisphenol A zusammen mit bis zu 80 mol-% der vorstehend genannten aromatischen Dihydroxyverbindungen.

[0032] Es können auch Copolycarbonate gemäß der US-A-37 37 409 verwendet werden. Von besonderem Interesse sind Copolycarbonate auf der Basis von Bisphenol A und Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)sulfon und/oder 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexyl, die sich durch hohe Wärmeformbeständigkeit auszeichnen.

55 [0033] Kommerziell erhältlich sind z. B. die Polycarbonate Makrolon® (Bayer) und Lexan® (GE Plastics).

[0034] Geeignete Polyamide (PA) können Polykondensationsprodukte von Diaminen und Dicarbonsäuren, z. B. Adipinsäure und Hexamethylen-diamin, oder von Aminosäuren, z. B. Aminoundecansäure, sein oder durch ringöffnende Polymerisation von Lactamen, z. B. Caprolactam oder Laurinlactam, hergestellt werden. Beispielhaft seien Ultramid® (BASF AG), Zytel® und Minlon® (Du Pont), Sniamid®, Technyl® und Amodel® (Nyltech), Durethan® (Bayer), Akulon® und Stanyl® (DSM), Grilon®, Grilamid® und Grivory® (EMS), Orgamid® und Rilsan® (Atochem) und Nivionplast® (Eni-chem) genannt.

60 [0035] Als Polyamide können auch Mischungen aus Polyamiden und Polyethylenionomeren, z. B. Ethen/Methacrylsäure-Copolymere, enthaltend beispielsweise Natrium-, Zink und/oder Lithiumgegenionen (u. a. unter Handelsmarke Surlyn® (DuPont)) eingesetzt werden.

65 [0036] Als Polyester sind die höher- bis hochmolekularen Veresterungsprodukte von zweiwertigen Säuren, insbesondere Terephthalsäure, mit zweiwertigen Alkoholen, vor allem Ethylenglykol, geeignet. Unter den Polyalkylenterephthalaten ist Polyethylenterephthalat (PET; Arnite® (Akzo), Grilpet® (EMS-Chemie), Valox® (GEP)) besonders geeignet.

[0037] Thermoplastische Polyurethane (TPU) sind schließlich die Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten und lang-

- kettigen Diolen. Gegenüber den aus Polyisocyanaten (enthaltend mindestens drei Isocyanatgruppen) und mehrwertigen Alkoholen (enthaltend mindestens drei Hydroxygruppen), insbesondere Polyether- und Polyesterpolyolen, Polyurethanschäumen weisen thermoplastische Polyurethane keine oder nur eine geringfügige Vernetzung auf und verfügen demgemäß über eine lineare Struktur. Thermoplastische Polyurethane sind dem Fachmann hinlänglich bekannt und finden sich z. B. im Kunststoff-Handbuch, Band 7, Polyurethane, Hrsg. G. Oertel, 2. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, 1983, insbesondere auf den Seiten 428–473, beschrieben. Als im Handel erhältliches Produkt sei hier z. B. Elastolan® (Elastogran) genannt. 5
- [0038] Die Polymerklassen der Polyethersulfone und Polysulfone sind dem Fachmann ebenfalls bekannt und unter den Handelsnamen Ultrason® E und Ultrason® S kommerziell erhältlich.
- [0039] Als geeignetes Vinylpolymer sei schließlich beispielsweise Polyvinylchlorid (PVC) genannt. 10
- [0040] Vorzugsweise werden 0,1 bis 60 Gew.-%, vor allem 5 bis 20 Gew.-%, des Pigments (A), bezogen auf das Polymer (B), eingesetzt.
- [0041] Das Polymer (B) umhüllt die Pigmentteilchen (A) und verhindert eine Agglomeration selbst feinsten Pigmentteilchen. Es "passiviert" feinteilige Metallpigmente, wie Aluminiumplättchen, und macht sie damit für die Kunststoffefärbung zugänglich, die bislang aufgrund ihrer Staubexplosionsgefährlichkeit bzw. Brandgefährlichkeit durch ihren Gehalt an brennbaren organischen Lösungsmitteln nicht möglich war. Schließlich schützt es insbesondere auch die mechanisch nicht beanspruchbaren Pigmente bei der Einarbeitung in das Anwendungsmedium. 15
- [0042] Gelegentlich kann es von Vorteil sein, wenn bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen ein Dispergiermittel (C) anwesend ist, das in die Polymerhülle eingebaut wird. Dies ist beispielsweise dann der Fall, wenn besonders transparente Einfärbungen erzielt werden sollen oder besonders schwierig zu dispergierende Pigmente wie Ruß in den Kunststoff einzuarbeiten sind. Ein weiterer, unerwarteter, vorteilhafter Effekt ist, daß die Viskosität der Pigmentdispersion im gelösten Kunststoff bei Anwesenheit eines Dispergiermittels (C) deutlich erniedrigt wird und damit auch die Dispergierarbeit verringert wird. 20
- [0043] Als Dispergiermittel (C) eignen sich insbesondere polymere Verbindungen, die durch Umsetzung von (Co)Polymeren von C₁-C₂₅-Alkylestern α,β -ungesättigter Carbonsäuren, die eine terminale Hydroxylgruppe aufweisen, mit mehrwertigen Isocyanaten und weitere Umsetzung der erhaltenen Produkte mit Ammoniak oder polyfunktionellen Aminen erhältlich sind. 25
- [0044] Bei den (Co)Polymeren handelt es sich bevorzugt um Polyalkyl(meth)acrylate, wobei Poly-C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate besonders bevorzugt und Polymethylmethacrylat und Polybutylmethacrylat, vor allem Copolymere von Methyl- und Butylmethacrylat, ganz besonders bevorzugt sind. Das Molekulargewicht dieser (Co)Polymeren liegt in der Regel bei 200 bis 50 000, vorzugsweise bei 1 000 bis 10 000 g/mol. 30
- [0045] Zur Einführung der terminalen Hydroxylgruppe können die (Co)Polymere mit Initiatoren, die beim Zerfall ein Hydroxylradikal liefern, z. B. Hydroperoxiden wie Tetrahydrofuranhydroperoxid, oder Reglern, die eine Hydroxylfunktion enthalten, z. B. Thioalkoholen wie 2-Hydroxyethanthiol, umgesetzt werden.
- [0046] Als mehrwertige Isocyanate werden vorzugsweise Mischungen aliphatischer Polyisocyanate mit einer mittleren Funktionalität von 3 bis 6, vorzugsweise 3,5 bis 5, Isocyanatgruppen pro mol eingesetzt. Die Isocyanatmenge wird bevorzugt so gewählt, daß 1, 2 bis 3, insbesondere 1,5 bis 2,5, Isocyanatgruppen pro Hydroxylgruppe des (Co)Polymeren zur Reaktion gelangen, die verbleibenden Isocyanatgruppen werden durch Umsetzung mit Aminen in Harnstoffgruppen überführt. 35
- [0047] Als Beispiel für besonders geeignete Isocyanatmischungen seien Mischungen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vor allem 0,3 bis 8 Gew.-% eines Diisocyanats (z. B. Hexamethyldiisocyanat), 30 bis 80 Gew.-%, vor allem 42 bis 79 Gew.-%, eines Triisocyanats (z. B. trifunktionelles Biuret von Hexamethyldiisocyanat) und 20 bis 60 Gew.-%, vor allem 22 bis 50 Gew.-%, eines Isocyanats mit einer Funktionalität von 4 bis 10 (z. B. ein entsprechendes höherfunktionelles Biuret von Hexamethyldiisocyanat) genannt. 40
- [0048] Geeignete polyfunktionelle Amine sind beispielsweise mehrwertige Alkyl- und Alkylenamine wie Propylamin, Butylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin und höhere Polyethylenamine und Polyethylenimine sowie bevorzugt auch N,N'-Bis(aminopropyl)ethylendiamin. 45
- [0049] Die als Dispergiermittel (C) bevorzugten Polyurethanharnstoff(meth)acrylate haben üblicherweise ein mittleres Molekulargewicht M_w von 1 000 bis 15 000 g/mol, bevorzugt von 8 000 bis 14 000 g/mol.
- [0050] Diese Polyurethanharnstoff(meth)acrylate und ihre Herstellung werden in der DE-A-44 46 383 beschrieben. 50
- [0051] Kommt ein Dispergiermittel (C) zum Einsatz, so liegen bevorzugte Mengen bei 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Pigment (A).
- [0052] Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen enthalten dementsprechend in der Regel 0,1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, der Komponente (A) 60 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 90 bis 99 Gew.-%, der Komponente (B) und 0 bis 8 Gew.-%, insbesondere 0 bis 2 Gew.-%, der Komponente (C). 55
- [0053] Wesentlich für die vorteilhaften Anwendungseigenschaften der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen ist gleichmäßige Umhüllung der Pigmentteilchen (A) mit dem Polymer (B), die durch die erfindungsgemäße Herstellung über den Schritt a), bei dem das Pigment (A) in einer Lösung des Polymeren (B) in einem organischen Lösungsmittel in An- oder Abwesenheit eines Dispergiermittels (C) auf einfache Weise homogen dispergiert wird, und den Granulierungsschritt b), bei dem diese homogene Verteilung unter Entfernung des Lösungsmittels in den festen Zustand überführt wird. 60
- [0054] Für das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren kommen alle Lösungsmittel in Betracht, in denen das Polymer (B) löslich ist und die unter den Trocknungsbedingungen so schnell verdampfen, daß die erzeugten Granulate nicht zusammenkleben. So sind z. B. im Fall von Polymethylmethacrylat Lösungsmittel mit einem Siedepunkt unter 80°C bevorzugt.
- [0055] Beispielhaft seien folgende geeignete Lösungsmittelklassen genannt: aliphatische und alicyclische Ketone, Ether, aliphatische Alkohole, aliphatische Carbonsäureester, Lactone, aromatische Kohlenwasserstoffe und halogenierte Derivate dieser Lösungsmittel sowie chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe. Bevorzugte Beispiele sind im einzelnen: Aceton, Hexafluoracetone, Isobutanol, Hexafluor-2-propanol, Essigsäureethylester, N-Methylpyrrolidon, Toluol, 65

Xylol, Methylenchlorid und Chloroform. Besonders bevorzugt ist Aceton. Selbstverständlich können auch Gemische von Lösungsmitteln eingesetzt werden.

[0056] Die Lösungsmittelmenge ist an sich nicht kritisch, jedoch wird man zweckmäßigerweise nicht mehr Lösungsmittel einsetzen, als für das vollständige Lösen des Polymers (B) und zur Einstellung einer für den Dispergiervorgang geeigneten Viskosität nötig ist, um den Aufwand bei der Entfernung des Lösungsmittels in Schritt b) möglichst gering zu halten.

[0057] Verfahrenstechnisch geht man in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen, abgestimmt auf die Beständigkeit des Pigments (A) gegen mechanische Beanspruchung, zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Handelt es sich um ein mechanisch beanspruchbares Pigment (A), das eine transparente Einfärbung ergeben soll, so mischt man Pigment (A), Polymer (B) in Granulat- oder Pulverform, gewünschtenfalls ein Dispergiermittel (C), gelöst oder als Feststoff, und Lösungsmittel miteinander und unterwirft dieses Gemisch einer Mahlung unter Einsatz hoher Scherkräfte, bei der sich gleichzeitig das Polymer (B) im Lösungsmittel löst. Man kann auch zuerst eine Lösung des Polymeren (B) herstellen und das Pigment (A) dann darin dispergieren. Es ist auch möglich, das Pigment (A) zunächst nur in der Lösung einer Teilmenge des Polymers (B) zu dispergieren und die erhaltene Dispersion anschließend mit weiterer Polymerlösung zu verdünnen. Man kann die Mahlung in einer Rührwerkskugelmühle unter Verwendung von Mahlkörpern, z. B. Glas- oder Zirkonoxidkugeln, mit einem Durchmesser von in der Regel 1 bis 4 mm durchführen. Für den Labormaßstab ist beispielsweise auch eine Skandex-Schüttelmaschine als Dispergieraggregat geeignet.

[0058] Bei mechanisch nicht so beanspruchbaren Pigmenten (A), z. B. bei den Glanzpigmenten, wählt man zweckmäßigerweise eine schonendere Art der Dispergierung, z. B. das Einrühren in die Lösung des Polymeren (B) mit einem Rührgerät, z. B. einem Flügel- oder Balkenrührer. Für den Labormaßstab eignet sich auch eine Dispergierung in einem geschlossenen Gefäß auf einem Rollbett bei niedriger Umdrehungszahl, bei der die oben genannten Mahlkörper anwesend sein können.

[0059] Die in Schritt b) durchgeführte Granulierung kann nach herkömmlichen Methoden vorgenommen werden. Beispielsweise werden folgende besonders geeignete Methoden genannt:

- Tropfengranulierung: Hierbei werden über Lochdüsen Dispersionstropfen erzeugt, aus denen das Lösungsmittel beim freien Fall in einem erhitzten Gasstrom verdampft;
- Band- oder Walzengranulierung: Die Dispersion wird auf ein beheiztes Stahlband bzw. eine Stahlwalze aufgetropft, wobei das Lösungsmittel verdampft.
- Sprühtrocknung: Die Dispersion wird über eine Düse in einen entgegenströmenden erhitzten Gasstrom versprüht.
- Wirbelschichttrocknung: Die Dispersion wird ebenfalls über eine Düse in eine erhitzte Wirbelschicht versprüht.

[0060] Form und Größe der erhaltenen Granulate werden dabei im wesentlichen durch die gewählte Granulierungsmethode bestimmt. So ergeben Band- und Walzengranulierung im allgemeinen linsenförmige Granulate, während bei Sprüh- und Wirbelschichttrocknung überwiegend kugelförmige Granulate mit Teilchengrößen bis zu 0,2 mm bzw. Teilchengrößen von etwa 1 bis 6 mm resultieren.

[0061] Bei einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Granulatbildung in Schritt b) in Gegenwart eines Granulats aus einem thermoplastischen Polymer (B'), das dem in der Pigmentdispersion vorliegenden gelösten Polymer (B) entsprechen oder von diesem verschieden sein kann, wobei eine Verträglichkeit der Polymere vorausgesetzt ist. Grundsätzlich eignen sich als Polymer (B') die bereits genannten thermoplastischen Polymere.

[0062] Die in Schritt a) erzeugte Dispersion wird als Schicht auf dieses Trägergranulat (B') aufgebracht, wobei das Mengenverhältnis von Träger zu Dispersion vorzugsweise so eingestellt wird, daß nach der Trocknung Schichtdicken von in der Regel 0,01 bis 2 mm, insbesondere 0,1 bis 0,5 mm, vorliegen und das Pigment (A) dementsprechend in der Regel 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, der erhaltenen Pigmentzubereitung ausmacht.

[0063] Bei dieser Vorgehensweise kann die Gestalt der gebildeten Pigmentgranulate problemlos an die Gestalt der Kunststoffgranulate, die bei der Kunststoffeinfärbung als Ausgangsmaterial eingesetzt werden und üblicherweise Teilchengrößen von 1 bis 10 mm, vorzugsweise 2 bis 5 mm, aufweisen, angepaßt werden, so daß die beiden Granulate besonders einfach und homogen gemischt werden können. Zur Herstellung dieser Pigmentgranulate können verschiedene Apparaturen verwendet werden.

[0064] Man kann die Pigmentdispersion z. B. in einem beheizbaren Mischaggregat mit dem Polymerträger (B') in Kontakt bringen und das Lösungsmittel durch Beheizung des Aggregats entfernen.

[0065] Besonders vorteilhaft kann man die Beschichtung des Trägers in einem Wirbelschichttrockner vornehmen, wobei zweckmäßigerweise wie folgt vorgegangen wird:

Der Polymerträger (B') wird mit einem auf eine Temperatur unterhalb des Klebpunktes des Polymers und oberhalb der Verdampfungstemperatur des Lösungsmittels erhitzten Wirbelgas, z. B. Luft, fluidisiert, und die Pigmentdispersion wird über ein oder mehrere Düsen, insbesondere Zweistoffdüsen, in die Wirbelschicht gesprüht. Die Eindüsung kann dabei kontinuierlich oder diskontinuierlich, von unten, von oben oder von der Seite erfolgen. Die Pigmentdispersion wird hierbei vollständig auf der Oberfläche des Trägergranulats abgeschieden, und es ergibt sich eine sehr fest haftende und keinen Abrieb zeigende Beschichtung.

[0066] Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen eignen sich hervorragend zur Einfärbung von Kunststoffen. Da sie leicht in den Kunststoffschmelzen verteilbar sind, kann auf Einarbeitungsmethoden, die das Pigment und/oder auch den Kunststoff belasten, verzichtet werden. Bei den besonders bevorzugten Pigmentgranulaten wird die homogene Verteilung des Pigments in dem aufgeschmolzenen Kunststoff noch zusätzlich erleichtert, da jeweils nur eine dünne pigmentierte Kunststoffschicht vorliegt, die beidseitig von aufschmelzendem Kunststoff (innen von dem Trägerkunststoff, außen von dem einzufärbenden Kunststoff) umgeben ist.

[0067] Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen ermöglichen insbesondere die Herstellung hochtransparenter und gleichzeitig sehr farbstarker Einfärbungen von glasklaren Kunststoffen, wie Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Po-

lyethylenterephthalat, Polycarbonat und Polyurethan, auch bei Verwendung von dispergierharten Pigmenten, wie transparenten Eisenoxidpigmenten, Rußpigmenten und Perylenpigmenten, was bislang nicht möglich war.

[0068] Auch die besonderen koloristischen Eigenschaften von Glanzpigmenten wie Brillanz, Farb- und Hell/Dunkel-Flops und seidiger Glanz aus der Tiefe, wie sie von Lackierungen bekannt sind, können durch Einarbeitung der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in Kunststoffen problemlos reproduziert werden.

[0069] Wie bereits erwähnt, ermöglichen die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen auch die Einfärbung von Kunststoffen mit feinteiligen Metallpigmenten, so daß zudem das gesamte Spektrum von Metalleffektlackierungen in Kunststoffen nachgestellt werden kann.

[0070] Selbstverständlich können bei der Kunststoffeinfärbung auch Gemische der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen eingesetzt werden. So können z. B. Glanzpigment enthaltende Pigmentzubereitungen vorteilhaft zusammen mit transparenten Farbpigment enthaltenden Pigmentzubereitungen in den Kunststoff eingearbeitet werden. Mit den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können Kunststoffmassen für alle erdenklichen Anwendungsgebiete, z. B. in Form von Folien, Platten, Profilen, Formteilen, Spritzgußteilen und Fasern eingefärbt werden.

[0071] Vorzugsweise basieren die mit den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen eingefärbten Kunststoffmassen auf Acrylharzen, Styrolpolymerisaten, Polycarbonaten, Polyestern, Polyamiden, Polyethersulfonen, Polysulfonen, Polyvinylchlorid, Polyetherimiden, Polyetherketonen, Polyphenylsulfiden, Polyphenylenethern oder deren Mischungen, die jeweils gegebenenfalls Zusatzstoffe enthalten können.

[0072] Von besonderer Bedeutung ist die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in die farbgebende Schicht von Verbundschichtplatten, die durch Thermformen die gewünschten Formkörper ergeben, und von Verbundschichtfolien, aus denen durch Hinterprägen, Hinterspritzen, Hintergießen oder Hinterschäumen die gewünschten Formteile gebildet werden können oder die zum Kaschieren von Formteilen eingesetzt werden können.

[0073] Die ebenfalls erfindungsgemäßen Verbundschichtfolien können Drei- oder Zweischichtsysteme darstellen.

[0074] Die erfindungsgemäßen Verbundschichtfolien (häufig auch Hinterspritzfolien genannt) umfassen dementsprechend im wesentlichen in dieser Reihenfolge:

(1) mindestens eine Substratschicht (1), enthaltend ASA-Polymerisate, ABS-Polymerisate, Polycarbonate, Polyester, Polyamide, Polyetherimide, Polyetherketone, Polyphenylsulfide, Polyphenylenether oder Mischungen dieser Polymere, gewünschtenfalls eingefärbt mit den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen

(2) mindestens eine farbgebende Zwischenschicht (2), enthaltend Kunststoffmassen aus Acrylharzen, Styrolpolymeren, Polycarbonaten, Polyestern, Polyamiden, Polyethersulfonen, Polysulfonen, Polyvinylchlorid, Polyurethanen oder deren Mischungen, eingefärbt mit den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen, und

(3) mindestens eine transluzente oder transparente Deckschicht (3), enthaltend Poly(meth)acrylate, schlagzähe Poly(meth)acrylate, Fluor(co)polymere, ABS-Polymerisate, Polycarbonate, Polyethylenterephthalat, SAN-Copolymerisate oder deren Mischungen,

oder

(1) mindestens eine farbgebende Substratschicht (1'), enthaltend ASA-Polymerisate, ABS-Polymerisate, Polycarbonate, Polyester, Polyamide, Polyetherimide, Polyetherketone, Polyphenylsulfide, Polyphenylenether oder deren Mischungen, eingefärbt mit den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen, und

(3) mindestens eine transluzente oder transparente Deckschicht (3), enthaltend Poly(meth)acrylate, schlagzähe Poly(meth)acrylate, Fluor(co)polymere, ABS-Polymerisate, Polycarbonate, Polyethylenterephthalat, SAN-Copolymerisate oder deren Mischungen.

[0075] Bevorzugt werden für die Substratschichten (1) bzw. (1') ASA-Polymerisate eingesetzt. Unter ASA-Polymerisate werden im allgemeinen schlagzähmodifizierte Styrol/Acrylnitril-Polymerisate verstanden, bei denen Ppropfcopolymerisate von vinylaromatischen Verbindungen, insbesondere Styrol, und Vinylcyaniden, insbesondere Acrylnitril, auf Polyalkylacrylatkautschuken (Komponente X) in einer Copolymermatrix aus insbesondere Styrol und Acrylnitril (Komponente Y) vorliegen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird auf Blends aus ASA-Polymerisaten und Polycarbonaten zurückgegriffen.

[0076] Besonders geeignete ASA-Polymerisate setzen sich zusammen aus einem Ppropfcopolymerisat (Komponente X) aus:

(x1) 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 80 Gew.-%, insbesondere 55 bis 65 Gew.-%, einer teilchenförmigen Ppropfgrundlage (X1) mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C, bevorzugt kleiner -20°C, besonders bevorzugt kleiner -30°C,

(x2) 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-%, insbesondere 35 bis 45 Gew.-%, einer Ppropfaufgabe (X2) aus den Monomeren, bezogen auf (X2),

(x21) 40 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 65 bis 85 Gew.-%, Einheiten des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)Acrylsäureesters oder deren Gemische, insbesondere des Styrols und/oder α -Methylstyrols als Komponente (X21) und

(x22) bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-%, Einheiten des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente (X22).

[0077] Komponente (X1) besteht im wesentlichen aus den Monomeren

(x11) 80 bis 99,99 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 99,9 Gew.-%, mindestens eines C₁-C₈-Alkylesters der Acrylsäure, vorzugsweise n-Butylacrylat und/oder Ethylhexylacrylat, als Komponente (X11),

DE 100 57 164 A 1

(x12) 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5,0 Gew.-%, mindestens eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren, vorzugsweise Diallylphthalat und/oder Dicyclopentadienylacrylat (DCPA), als Komponente (X12)

- [0078] Bei den Acrylatkautschuken (X1) handelt es sich vorzugsweise um Alkylacrylatkautschuke aus einem oder mehreren C₁-C₈-Alkylacrylaten, vorzugsweise C₄-C₈-Alkylacrylaten, wobei bevorzugt mindestens teilweise Butyl-, Hexyl-, Octyl- und/oder 2-Ethylhexylacrylat, insbesondere n-Butyl- und/oder 2-Ethylhexylacrylat, verwendet werden.
- [0079] Diese Acrylatkautschuke (X1) enthalten bevorzugt 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von X1, an vernetzend wirkenden bi- oder polyfunktionellen Monomeren (Vernetzungsmomere). Beispiele hierfür sind Monomere, die zwei oder mehr zur Copolymerisation befähigte Doppelbindungen enthalten und die vorzugsweise nicht in 1,3-Stellung konjugiert sind. Geeignete Vernetzungsmomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Diethylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Tricyclodecenylnacrylat, Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Triallylphosphat, Allylacrylat und Allylmethacrylat. Als besonders günstiges Vernetzungsmonomer hat sich Dihydrodicyclopentadienylacrylat (DCPA) erwiesen (vgl. DE-C-12 60 135).
- [0080] In die Alkylacrylatkautschuke (X1) können auch bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von (X1), "harte" Polymere bildende Monomere, wie Vinylacetat, (Meth)Acrylnitril, Styrol, substituiertes Styrol, Methylmethacrylat und/oder Vinylether einpolymerisiert sein.
- [0081] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung dienen als Pfropfgrundlage (X1) vernetzte Acrylsäureesterpolymerisate mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C. Die vernetzten Acrylsäureesterpolymerisate sollen vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur unter -20°C, insbesondere unter -30°C, besitzen.
- [0082] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die Pfropfgrundlage (X1) aus 15 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 70 bis 99,9 Gew.-%, C₁-C₈-Alkylestern der Acrylsäure, 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, Vernetzer und 0 bis 49,9 Gew.-%, insbesondere 0 bis 20 Gew.-% eines der angegebenen weiteren Monomere oder Kautschuke zusammengesetzt.
- [0083] Geeignete Monomere zur Bildung der Pfropfaufgabe (X2) sind als Komponente (X21) z. B. Styrol, substituierte Styrole wie ein- oder mehrfach substituierte Alkyl- und/oder Halogenstyrole, z. B. α -Methylstyrol, und (Meth)Acrylsäureester wie Methylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und n-Butylacrylat, insbesondere Methylmethacrylat. Als Komponente (X22) kommen Acrylnitril und Methacrylnitril, insbesondere Acrylnitril in Frage.
- [0084] Bei der Komponente (X) handelt es sich bevorzugt um Pfropfcopolymerisate. Die Pfropfcopolymerisate (X) haben im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße d₅₀ von 50 bis 1 000 nm, bevorzugt von 50 bis 800 nm und besonders bevorzugt von 50 bis 600 nm. Bevorzugte Teilchengrößen der Pfropfgrundlage (X1) liegen im Bereich von 50 bis 350 nm, bevorzugt von 50 bis 300 nm und besonders bevorzugt von 50 bis 250 nm.
- [0085] Das Pfropfcopolymerisat (X) kann ein- oder mehrstufig aufgebaut sein, d. h. der Pfropfkern wird von einer oder mehreren Pfropfhüllen umgeben. Mehrere Pfropfhüllen werden in der Regel durch schrittweises Pfropfen auf die Kautschukteilchen aufgebracht, wobei jede Pfropfhülle eine andere Zusammensetzung haben kann. Zusätzlich zu den pfropfenden Monomeren können polyfunktionelle vernetzende oder reaktive Gruppen enthaltende Monomere mit aufgepfropft werden (s. a. EP-A-230 282, DE-AS-36 01 419 und EP-A-269 861).
- [0086] In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Komponente (X) aus einem mehrstufig aufgebauten Pfropfcopolymerisat, wobei die Pfropfstufen im allgemeinen aus harzbildenden Monomeren hergestellt sind und eine Glasübergangstemperatur T_g oberhalb von 30°C, vorzugsweise oberhalb von 50°C aufweisen. Der mehrstufige Aufbau dient unter anderem dazu, eine (Teil-)Verträglichkeit der Kautschukteilchen (X) mit der Komponente (Y) zu erzielen.
- [0087] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Teilchengrößenverteilung der Komponente (X) bimodal, wobei in der Regel, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (X), 60 bis 90 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 200 nm und 10 bis 40 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 400 nm aufweisen.
- [0088] Als mittlere Teilchengröße beziehungsweise Teilchengrößenverteilung werden die aus der integralen Massenverteilung bestimmten Größen angegeben. Bei den erfindungsgemäßen mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um das Gewichtsmittel der Teilchengrößen, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782-796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugennmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als d₅₀-Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, wird als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, der dem d₅₀-Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der d₅₀-Wert. Zur Charakterisierung der Breite der Teilchengrößenverteilung der Kautschukteilchen werden neben dem d₅₀-Wert (mittlerer Teilchendurchmesser) die sich aus der integralen Massenverteilung ergebenden d₁₀- und d₉₀-Werte herangezogen. Der d₁₀- und d₉₀-Wert der integralen Massenverteilung sind entsprechend dem d₅₀-Wert definiert mit dem Unterschied, daß sie auf 10 beziehungsweise 90 Gew.-% der Teilchen bezogen sind. Der Quotient (d₉₀-d₁₀)/d₅₀ stellt ein Maß für die Verteilungsbreite der Teilchengröße dar. Je kleiner Q ist, desto enger ist die Verteilung.
- [0089] Pfropfcopolymerisate (X) können mittels Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation hergestellt werden. Bevorzugt ist die radikalische Emulsionspolymerisation, bei der in Gegenwart von Latexen der Komponente (X1) bei Temperaturen bis 90°C unter Verwendung wasserlöslicher oder öllöslicher Initiatoren wie Peroxodisulfat oder Benzylperoxid oder mit Hilfe von Redoxinitiatoren die Monomere (X21) und (X22) aufgepfropft werden. Redoxinitiatoren können auch für Polymerisationen unterhalb von 20°C eingesetzt werden.
- [0090] Geeignete Emulsionspolymerisationsverfahren sind z. B. beschrieben in den DE-A-28 26 925, DE-A-31 49 358 und in der DE-C-12 60 135.
- [0091] Der Pfropfhüllenaufbau mittels Emulsionspolymerisation findet sich auch in den DE-A-32 27 555, DE-A-31 49 357, DE-A-31 49 358 und DE-A-34 14 118 beschrieben. Die Teilchengröße der Komponente (X) läßt sich bevor-

zugt nach den in der DE-C-12 60 135, DE-A-28 26 925 und in Applied Polymer Science, Band 9 (1965), Seite 2929, offenbarten Verfahren einstellen, insbesondere auch auf Werte im Bereich von 50 bis 1 000 nm. Polymerisate mit unterschiedlichen Teilchengrößenverteilungen sind beispielsweise gemäß DE-A-28 26 925 und US-A-5 196 480 herstellbar. [0092] Zum Beispiel kann gemäß dem in der DE-C-12 60 135 beschriebenen Verfahren zunächst die Pfpfgrundlage (X1) erhalten werden, indem man C₁-C₈-Alkylester der Acrylsäure und Vernetzungsmonomere, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Comonomeren, in wäßriger Emulsion in an sich bekannter Weise bei Temperaturen von 20 bis 100°C, vorzugsweise von 50 bis 80°C, polymerisiert. Es können die üblichen Emulgatoren, wie Alkalisalze von Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholsulfonate, Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Harzseifen, verwendet werden. Vorzugsweise verwendet man Natriumsalze von Alkylsulfonaten oder Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen. Gemäß einer Ausführungsform werden die Emulgatoren in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfpfgrundlage (X1) eingesetzten Monomeren, zugegeben. Im allgemeinen wird bei einem Gewichtsverhältnis von Wasser zu Monomeren von 2 : 1 bis 0,7 : 1 gearbeitet. Als Polymerisationsinitiatoren dienen insbesondere die gebräuchlichen Persulfate, beispielsweise Kaliumpersulfat. Es können jedoch auch Redoxsysteme zum Einsatz gelangen. Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfpfgrundlage (X1) eingesetzten Monomeren, zugegeben. Als weitere Polymerisationshilfsstoffe können übliche Puffersubstanzen, wie Natriumbicarbonat oder Natriumpyrophosphat, mit deren Hilfe pH-Werte von vorzugsweise 6 bis 9 eingestellt werden, sowie 0 bis 3 Gew.-% eines Molekulargewichtsreglers, wie Mercaptane, Terpinole oder dimeres α -Methylstyrol, mitverwendet werden.

[0093] Der erhaltene Latex aus vernetztem Acrylsäureesterpolymerisat wird gemäß einer Ausführungsform der Erfindung mit einem Monomerengemisch aus einer vinylaromatischen Verbindung (Komponente (X21)), z. B. Styrol, und einem Vinylcyanid (Komponente (X22)), z. B. Acrylnitril, gepfropft, wobei das Gewichtsverhältnis von z. B. Styrol zu Acrylnitril in dem Monomerengemisch im Bereich von 100 : 0 bis 40 : 60, vorzugsweise im Bereich von 65 : 35 bis 85 : 15, liegt. Vorteilhafterweise führt man diese Pfpfropfcopolymerisation wieder in wäßriger Emulsion unter den üblichen, vorstehend beschriebenen Bedingungen durch. Die Pfpfropfcopolymerisation kann zweckmäßig im gleichen System erfolgen wie die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Pfpfgrundlage (X1), wobei, falls notwendig, weiterer Emulgator und/oder Initiator zugegeben wird. Das Monomerengemisch aus Styrol und Acrylnitril kann dem Reaktionsgemisch auf einmal, absatzweise in mehreren Stufen oder vorzugsweise kontinuierlich während der Polymerisation zugegeben werden. Die Pfpfropfcopolymerisation dieses Gemisches in Gegenwart des vernetzten Acrylsäureesterpolymerisats wird bevorzugt so geführt, daß ein Pfpfgrad von 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-%, insbesondere 35 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (X), im Pfpfropfcopolymerisat (X) resultiert. Da die Pfpfpausbeute bei der Pfpfropfcopolymerisation in der Regel nicht 100% beträgt, wird häufig eine etwas größere Menge des Monomerengemisches aus Styrol und Acrylnitril bei der Pfpfropfcopolymerisation eingesetzt, als es dem gewünschten Pfpfgrad entspricht. Die Steuerung der Pfpfpausbeute bei der Pfpfropfcopolymerisation und somit des Pfpfgrades des fertigen Pfpfropfcopolymerisats (X) ist dem Fachmann geläufig und kann beispielsweise unter anderem durch die Dosiergeschwindigkeit der Monomeren oder durch Reglerzugabe erfolgen (Chauvel, Daniel, ACS Polymer Preprints 15 (1974), Seite 329 ff.). Bei der Emulsionspfpfropfcopolymerisation entstehen im allgemeinen etwa 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Pfpfropfcopolymerisat (X), an freiem, d. h. ungepfropftem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat. Der Anteil des Pfpfropfcopolymerisats (X) in dem bei der Pfpfropfcopolymerisation erhaltenen Polymerisationsprodukt wird nach der oben angegebenen Methode ermittelt.

[0094] Bei der Herstellung der Pfpfropfcopolymerisate (X) nach dem Emulsionsverfahren sind neben den gegebenen verfahrenstechnischen Vorteilen auch reproduzierbare Teilchengrößenveränderungen möglich, beispielsweise durch zumindest teilweise Agglomeration der Teilchen zu größeren Teilchen. Dies bedeutet, daß in den Pfpfropfcopolymerisaten (X) auch Polymere mit unterschiedlichen Teilchengrößen vorliegen können.

[0095] Komponente (Y) ist ein Copolymerisat, das im wesentlichen

(y1) 40 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 85 Gew.-%, Einheiten des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)Acrylsäureesters oder deren Gemische, insbesondere des Styrols und/oder α -Methylstyrols als Komponente (Y1);

(y2) bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, Einheiten des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente (Y2)

enthält.

[0096] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Viskositätszahl der Komponente (Y) 50 bis 90, vorzugsweise 60 bis 80, bestimmt nach DIN 53 726 an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in Dimethylformamid.

[0097] Vorzugsweise ist Komponente (Y) ein amorphes Polymerisat, wie es z. B. vorstehend als Pfpfpaufilage (X2) beschrieben ist. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird als Komponente (Y) ein Copolymerisat von Styrol und/oder α -Methylstyrol mit Acrylnitril verwendet. Der Acrylnitrilgehalt in diesen Copolymerisaten der Komponente (Y) beträgt im allgemeinen 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B. Zur Komponente (Y) zählen auch die bei der Pfpfropfcopolymerisation zur Herstellung der Komponente (X) entstehenden freien, nicht gepfropften Copolymerisate aus vinylaromatischen Verbindungen und Vinylcyaniden, z. B. Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate. Je nach den bei der Pfpfropfcopolymerisation für die Herstellung des Pfpfropfcopolymerisats (X) gewählten Bedingungen kann es möglich sein, daß bei der Pfpfropfcopolymerisation schon ein hinreichender Anteil an Komponente (Y) gebildet worden ist. Im allgemeinen ist es jedoch erforderlich, die bei der Pfpfropfcopolymerisation erhaltenen Produkte mit zusätzlicher, separat hergestellter Komponente (Y) abzumischen. Die Komponenten (X2) und (Y) brauchen in ihrer Zusammensetzung selbstverständlich nicht übereinzustimmen.

[0098] Bei dieser zusätzlichen, separat hergestellten Komponente (Y) handelt es sich vorzugsweise um ein Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat, ein α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat oder ein α -Methylstyrol/Styrol/Acrylnitril-Terpolymerisat. Diese Copolymerisate können einzeln oder auch als Gemisch für die Komponente (Y) eingesetzt wer-

- den, so daß es sich bei der zusätzlichen, separat hergestellten Komponente (Y) beispielsweise um ein Gemisch aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat handeln kann. Für den Fall, daß die Komponente (Y) aus einem Gemisch aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat besteht, sollten die Acrylnitrilgehalte der beiden Copolymerisate bevorzugt um nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, voneinander abweichen. Die Komponente (Y) kann jedoch auch nur aus einem einzigen Copolymerisat aus vinylaromatischen Verbindungen und Vinylcyaniden bestehen, wenn sowohl bei den Pfropfcopolymerisationen zur Herstellung der Komponente (X) als auch bei der Herstellung der zusätzlichen, separat hergestellten Komponente (Y) von dem gleichen Monomergemisch ausgegangen wird.
- Die zusätzliche, separat hergestellte Komponente (Y) kann nach den herkömmlichen Verfahren erhalten werden. So kann gemäß einer Ausführungsform der Erfindung die Copolymerisation von z. B. Styrol und/oder α -Methylstyrol mit Acrylnitril in Masse, Lösung, Suspension oder wäßriger Emulsion durchgeführt werden.
- In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Substratschicht (1) bzw. (1') neben den Komponenten X und Y als zusätzliche Komponente Polycarbonate (Komponente Z) sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe, wie im folgenden beschrieben.
- Geeignete Polycarbonate, worunter auch Copolycarbonate fallen, sind bereits vorstehend beschrieben.
- Der Zusatz von Polycarbonaten führt unter anderem zu höherer Thermostabilität und verbesserter Reißfestigkeit der Verbundschichtfolien.
- Das Mischen der Komponenten (X) und (Y) sowie gegebenenfalls (Z) kann in jeder beliebigen Weise nach allen bekannten Methoden erfolgen. Wenn die Komponenten (X) und (Y) beispielsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden sind, ist es möglich, die erhaltenen Polymerdispersionen miteinander zu vermischen, daraufhin die Polymerisate gemeinsam auszufällen und das Polymerisatgemisch aufzuarbeiten. Vorzugsweise erfolgt jedoch das Abmischen der Komponenten (X) und (Y) durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, bevorzugt bei Temperaturen im Bereich von 180 bis 400°C, wobei die Komponenten, sofern erforderlich, zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder wäßrigen Dispersion isoliert worden sind. Die in wäßriger Dispersion erhaltenen Produkte der Pfropfcopolymerisation (Komponente X) können auch nur teilweise entwässert und als feuchte Krümel mit der Komponente (Y) vermischt werden, wobei dann während des Vermischens die vollständige Trocknung der Pfropfcopolymerisate erfolgt.
- Es kann vorteilhaft sein, einzelne Komponenten vorzumischen. Auch das Mischen der Komponenten in Lösung und Entfernen der Lösungsmittel ist möglich. Bevorzugt sind organische Lösungsmittel, beispielsweise Chlorbenzol, Gemische aus Chlorbenzol und Methylenchlorid oder Gemische aus Chlorbenzol oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Toluol. Das Eindampfen der Lösungsmittelgemische kann beispielsweise in Eindampfextrudern erfolgen. Die Komponenten können sowohl gemeinsam als auch getrennt und gegebenenfalls nacheinander eindosiert werden.
- Die Substratschicht (1) bzw. (1') aus den Komponenten (X), (Y) und gegebenenfalls (Z) kann ferner als weitere Zusatzstoffe solche Verbindungen enthalten, die für die beschriebenen (Co)Polymerisate wie Polycarbonate, SAN-Polymerisate oder ASA-Polymerisate sowie deren Mischungen typisch und gebräuchlich sind. Als Zusatzstoffe seien beispielsweise genannt: Antistatika, Antioxidantien, optische Auffeller, Stabilisatoren zur Verbesserung der Thermostabilität, zur Erhöhung der Lichtstabilität, zum Anheben der Hydrolysebeständigkeit und der Chemikalienbeständigkeit, Mittel gegen die Wärmezerersetzung und insbesondere die Schmier-/Gleitmittel, die für die Herstellung von Formteilen zweckmäßig sind. Das Eindosieren dieser weiteren Zusatzstoffe kann in jedem Stadium des Herstellungsprozesses erfolgen, vorzugsweise jedoch zu einem frühen Zeitpunkt, um frühzeitig die Stabilisierungseffekte (oder anderen speziellen Effekte) des Zusatzstoffes auszunutzen. Geeignete Wärmestabilisatoren bzw. Oxidationsverzögerer sind üblicherweise Metallhalogenide (Chloride, Bromide, Iodide), die sich von Metallen der Gruppe I des Periodensystems der Elemente ableiten (wie Li, Na und K).
- Geeignete Stabilisatoren sind insbesondere die üblichen gehinderten Phenole, z. B. 2,6-disubstituierte Phenole wie Bis(2,6-tert.-butyl)-4-methylphenol (BHT), 4-Methoxymethyl-2,6-di-tert.-butylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-hydroxymethylphenol, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 4,4'-Dihydroxybiphenyl und Bis(2,6-methyl)-4-methylphenol, wobei Bis(2,6-(C₁-C₁₀-alkyl)-4-(C₁-C₁₀-alkyl)phenole bevorzugt sind. Geeignet sind auch Vitamine E und analog aufgebaute Verbindungen. Des weiteren sind auch die sogenannten HALS-Stabilisatoren (Hindered Amine Light Stabilizers), wie Tetraalkylpiperidin-N-oxyverbindungen, Benzophenone, Resorcine, Salicylate und Benzotriazole wie Tinuvin®P (2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol), geeignet. Diese werden üblicherweise in Mengen von bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgemisch, verwendet.
- Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind z. B. Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester bzw. allgemein höhere Fettsäuren, deren Derivate und entsprechende Fettsäuregemische mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen. Die Mengen dieser Zusätze liegen im Bereich von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgemisch.
- Auch Siliconöle, oligomeres Isobutylen oder ähnliche Stoffe kommen als Zusatzstoffe in Frage. Die üblichen Mengen betragen 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgemisch.
- Verarbeitungshilfsmittel, z. B. Schmiermittel, und Stabilisatoren, wie UV-Stabilisatoren, sowie Antistatika werden üblicherweise zusammen in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% eingesetzt.
- Anstelle von ASA-Polymerisaten bzw. deren Blends mit Polycarbonaten oder auch zusätzlich zu diesen kann die Substratschicht (1) bzw. (1') auch ABS-Polymerisate (hierbei handelt es sich u. a. um schlagzähmodifizierte Styrol/Acrylnitril-Polymerisate, bei denen Pfropfcopolymerisate von Styrol und Acrylnitril auf Polybutadienkautschuken in einer Copolymermatrix aus Styrol und Acrylnitril vorliegen), Polyester wie Polybutylenterephthalat (PBT) oder Polyethylenterephthalat (PET), Polyamide, Polyetherimide (PEI), Polyetherketone (PEK), Polyphenylensulfide (PPS), Polyphenylenether oder Blends dieser Polymere enthalten. Die vorgenannten Polymerwerkstoffe sind im allgemeinen bekannt, beispielsweise aus H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, VDI-Verlag, Düsseldorf (1992).
- In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Substratschicht (1) bzw. (1') aus einer Formmasse aus den Komponente (X), (Y) und gegebenenfalls (Z), aus ABS-Polymerisaten, Polycarbonaten, Polybutylenterephthalaten, Po-

lyethylenterephthalaten, Polyamiden oder Blends der vorgenannten Formmassen gebildet. Besonders bevorzugt enthält die Substratschicht (1) eine Formmasse aus den Komponenten (X), (Y) und gegebenenfalls (Z) aus ABS, Polycarbonat oder Polybutylenterephthalat. Sie kann auch im wesentlichen oder vollständig aus diesen Polymeren bestehen.

[0112] Die Schichtdicke der Substratschicht (1) bzw. (1') beträgt vorzugsweise 100 bis 2 000 µm, insbesondere 150 bis 1 500 µm und besonders bevorzugt 200 bis 1 000 µm.

[0113] Für die Deckschicht (3) der Verbundschichtfolien wird üblicherweise auf Poly(meth)acrylatpolymerisate zurückgegriffen. Besonders geeignet sind Polymethylmethacrylate (PMMA) als Deckschichtmaterial, z. B. wie in der EP-A-255 500 beschrieben. PMMA mit mittleren Molekulargewichten im Bereich von 40 000 bis 100 000 g/mol ist bevorzugt. Geeignete PMMA-Formmassen sind z. B. Produkte, die unter der Handelsmarke Lucryl® (BASF AG) erhältlich sind.

[0114] Die Deckschicht (3) ist in der Regel transluzent, bevorzugt transparent. Anstelle von Poly(meth)acrylatpolymerisaten oder zusammen mit diesen können auch schlagzähe Poly(meth)acrylate, insbesondere schlagzähes Polymethylmethacrylat, Fluor(co)polymere, wie Polyvinylidenfluorid (PVDF), ABS-Polymerisate, Polycarbonate, Polyethylenterephthalat oder SAN-Copolymerisate, eingesetzt werden. Insbesondere enthält die Deckschicht Polymethylmethacrylat, schlagzähes Polymethylmethacrylat oder Polycarbonate, bevorzugt Polymethylmethacrylat, schlagzähes Polymethylmethacrylat, PVDF oder deren Mischungen. Die Polymere bzw. deren Mischungen werden in der Regel so gewählt, daß sie zu einer transparenten Deckschicht führen.

[0115] Geeignete Fluor(co)polymere werden aus olefinisch ungesättigten Monomeren bzw. Comonomeren gebildet, bei denen mindestens ein sp^2 -Kohlenstoffatom mit mindestens einem Fluoratom kovalent verknüpft ist. Unter diese (Co)Monomere fallen z. B. Chlortrifluorethen, Fluorvinylsulfonsäure, Hexafluorisobuten, Hexafluorpropen, Perfluorvinylmethylether, Tetrafluorethen, Vinylfluorid sowie insbesondere Vinylidenfluorid. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Fluor(co)polymere liegt üblicherweise im Bereich von 50 000 bis 300 000, bevorzugt im Bereich von 100 000 bis 200 000 g/mol. Es können auch Mischungen aus Fluor(co)polymeren und Poly(meth)acrylaten eingesetzt werden. Bevorzugt sind Mischungen aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) und Polymethylmethacrylat. Der Anteil an PVDF liegt in diesen Mischungen vorteilhafterweise im Bereich von 40 bis 80 Gew.-%, bevorzugt von 55 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

[0116] Des weiteren kann sich eine Haftschrift aus bzw. enthaltend einen Haftvermittler mit einer Schichtdicke von 5 bis 400 µm an die äußere Fläche der Substratschicht (1) anschließen. Der Haftvermittler dient dazu, eine feste Verbindung mit einem gewählten Substrat herzustellen, das unter die Substratschicht zu liegen kommt (beispielsweise durch Hinterspritzen). Die Haftschrift wird dann verwendet, wenn die Haftung dieses weiteren Substrats mit der Substratschicht unzureichend ist (beispielsweise bei Polyolefinsubstraten). Geeignete Haftvermittler sind dem Fachmann bekannt. Beispiele für geeignete Haftvermittler sind Ethylen-Vinylacetat-Copolymere zur Kopplung an Polyethylen und Maleinsäureanhydridgepfropfte Polypropylene zur Kopplung an Polypropylen. In beiden Fällen wird nach gängiger Meinung die Haftung durch das Einbringen polarer Gruppen in die unpolaren Polyolefine erreicht.

[0117] Für die Zwischenschicht (2) der Verbundschichtfolie wird bevorzugt auf Kunststoffformmassen aus einem oder mehreren thermoplastischen und/oder duroplastischen Kunststoffen, gegebenenfalls mit weiteren Zusatzstoffen und/oder Additiven, und einer erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung, zurückgegriffen. Geeignete thermoplastische Kunststoffe sind z. B. die Polyalkyl- und/oder -arylester der (Meth)Acrylsäure, Poly(meth)acrylamide oder Poly(meth)acrylnitril, auch Acrylharze genannt, des weiteren Styrolpolymere wie ABS-Polymerisate, Styrol/Acrylnitril-Polymerisate (SAN) oder ASA-Polymerisate, Polycarbonate, Polyester, z. B. Polyethylen- oder Polybutylenterephthalat, Polyamide, insbesondere amorphes Polyamid, z. B. Polyamid 12, Polyethersulfone, Polysulfone oder Polyvinylchlorid. Auch Blends der vorstehenden (Co)Polymerisate sind grundsätzlich geeignet, z. B. Mischungen aus ASA-Polymerisaten und Polycarbonaten, wie vorstehend für die Substratschicht (1) beschrieben. Geeignete duroplastische Kunststoffe stellen z. B. Polyurethane, also beispielsweise die sogenannten Polyesterschaumstoffe und insbesondere Polyetherschaumstoffe, dar. Diese Verbindungsklasse ist dem Fachmann hinlänglich bekannt und findet sich u. a. im Kunststoff-Handbuch, Band 7, Polyurethane, Hrsg. G. Oertel, 2. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, 1983, insbesondere auf den Seiten 170-246 beschrieben. Bevorzugt wird auf Acrylharze und/oder Styrolpolymere zurückgegriffen.

[0118] Geeignete Acrylharze, Styrolpolymerisate, Polycarbonate, Polyester, Polyamide, Polyethersulfone, Polysulfone oder Vinylpolymere sowie Polyurethane finden sich vorgehend beschrieben.

[0119] Die Zwischenschicht (2) ist bevorzugt aus schlagzähem Polymethylmethacrylaten (PMMA), Polycarbonaten oder den vorstehend für die Substratschicht (1) beschriebenen ASA-Polymerisaten oder deren Blends mit Polycarbonaten aufgebaut.

[0120] Die in den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen vorliegenden thermoplastischen Kunststoffe (B) können, müssen aber nicht mit den Formmassen, die die Zwischenschicht (2) bilden, übereinstimmen; allerdings sollten sie zumindest teilweise mit diesen sein, d. h. keine Entmischungsphänomene zeigen.

[0121] Die Schichtdicke der Zwischenschicht (2) liegt im allgemeinen im Bereich von 10 bis 1 000 µm, bevorzugt von 50 bis 500 µm und besonders bevorzugt von 100 bis 400 µm.

[0122] In einer weiteren Ausführungsform ist zusätzlich zur Zwischenschicht auch die Substratschicht mit einer erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung eingefärbt. Des weiteren kann in einem Verbundsystem aus Substrat-, Zwischen- und Deckschicht auch nur die Substratschicht eingefärbt vorliegen.

[0123] Verbundschichtfolien aus einer Substratschicht (1), einer Zwischenschicht (2), einer Deckschicht (3) und gegebenenfalls einer Haftschrift (0) weisen üblicherweise die folgenden Schichtdicken auf:

Substratschicht (1): 100 bis 2 000 µm, bevorzugt 150 bis 1 500 µm und besonders bevorzugt 200 bis 1 000 µm,

Zwischenschicht (2): 10 bis 1 000 µm, bevorzugt 50 bis 500 µm, besonders bevorzugt 70 bis 400 µm und insbesondere 100 bis 300 µm,

Deckschicht (3): 20 bis 300 µm, bevorzugt 50 bis 200 µm und besonders bevorzugt 50 bis 100 µm sowie

Haftschrift (0): 5 bis 400 µm, bevorzugt 10 bis 200 µm und besonders bevorzugt 50 bis 100 µm.

[0124] Die Gesamtdicke dieser Verbundschichtfolie beträgt üblicherweise 150 bis 2 000 µm, bevorzugt 250 bis 1

DE 100 57 164 A 1

500 µm und besonders bevorzugt 200 bis 1 000 µm.

[0125] Verbundschichtfolien aus einer farbgebenden Substratschicht (1'), einer Deckschicht (3) und gegebenenfalls einer Haftschrift (0) weisen üblicherweise die folgenden Schichtdicken auf:

Substratschicht (1'): 100 bis 2 000 µm, bevorzugt 150 bis 1 500 µm und besonders bevorzugt 200 bis 1 000 µm.

- 5 Deckschicht (3): 20 bis 300 µm, bevorzugt 50 bis 200 µm und besonders bevorzugt 50 bis 100 µm sowie Haftschrift (0): 5 bis 400 µm, bevorzugt 10 bis 200 µm und besonders bevorzugt 50 bis 100 µm.

[0126] Die Gesamtdicke dieser Verbundschichtfolie beträgt üblicherweise 120 bis 2 000 µm, bevorzugt 250 bis 1 500 µm und besonders bevorzugt 200 bis 1 000 µm.

- 10 [0127] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundschichtfolien kann in einem einstufigen Prozeß durch Coextrusion der die einzelnen Schichten bildenden Kunststoffe und Zusatzstoffe erfolgen, wobei sowohl Adapter- als auch Düsen-coextrusionsverfahren geeignet sind. Die Komponenten jeder Schicht werden dabei in einem eigenen Extruder homogenisiert und fließfähig gemacht, und die Schmelzströme werden dann über spezielle Vorrichtungen (z. B. in einem Feedblock) in der für das Verbundschichtsystem gewünschten Schichtabfolge aufeinandergelegt und durch eine Breitschlitzdüse coextrudiert. Weitere Einzelheiten sind in der EP-A-847 852 und der älteren deutschen Patentanmeldung 15 199 28 774.0 sowie der dort genannten Literatur beschrieben.

[0128] Selbstverständlich können die Verbundschichtfolien auch so hergestellt werden, indem die einzelnen Schichten getrennt extrudiert werden und anschließend durch Kaschieren zu einer Verbundschichtfolie zusammengefügt werden.

- 20 [0129] Die erfindungsgemäßen Verbundschichtfolien können vorteilhaft zur Herstellung der ebenfalls erfindungsgemäßen Kunststoffformteile verwendet werden, indem sie von der Substratschicht (1) bzw. (1') bzw. der Haftschrift (0) aus nach bekannten Verfahren mit dem Kunststoffformmaterial hinterprägt, hinterspritzt, hintergossen oder hinterschäumt werden.

- 25 [0130] Dabei können die erfindungsgemäßen Verbundschichtfolien durch Thermoformen vorgeformt bzw. verstreckt werden, wobei die dem Fachmann bekannten Positiv- und Negativ-Thermoformverfahren eingesetzt werden können. Da der Glanz bzw. die Oberflächenqualität der erfindungsgemäßen Verbundschichtfolien bei hohen Verstreckungsverhältnissen, beispielsweise bis zu 1 : 5, nicht mit der Verstreckung abnimmt, sind die Thermoformverfahren nahezu keinen für die Praxis relevanten Beschränkungen in bezug auf die mögliche Verstreckung ausgesetzt.

[0131] Die Herstellung von hinterspritzten Kunststoffformteilen umfaßt dementsprechend vorzugsweise die folgenden Schritte:

- 30 a1) Herstellen der Verbundschichtfolie mittels Adapter- oder Düsen-coextrusion von Substratschicht, gegebenenfalls Zwischenschicht sowie Deckschicht in einem einstufigen Prozeß oder
a2) Herstellen der Einzelfolien über Extrusion oder Kalandrierung und anschließend deren Laminierung zu der Verbundschichtfolie,
b) gegebenenfalls Thermoformen der in Schritt a) erhaltenen Verbundschichtfolie in einem Formwerkzeug und
35 c) Hinterspritzen der Verbundschichtfolie mit einem vorzugsweise faserverstärkten Kunststoffmaterial.

- 40 [0132] Bevorzugte Kunststoffmaterialien sind hierbei thermoplastische Formmassen auf der Basis von ASA- oder ABS-Polymerisaten, SAN-Polymerisaten, Polyethersulfonen, Polybutylenterephthalat, Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE) sowie Blends aus ASA-Polymerisaten mit Polycarbonaten oder ASA-Polymerisaten mit Polybutylenterephthalat sowie Blends aus Polycarbonaten mit Polybutylenterephthalat eingesetzt, wobei es sich bei Verwendung von PE und/oder PP anbietet, die Substratschicht (1) zuvor mit einer Haftschrift (0) zu versehen. Besonders bevorzugt sind amorphe Thermoplasten bzw. deren Blends. Ganz besonders bevorzugt sind ABS-Polymerisate.

[0133] Aufgrund seiner Dämpfungseigenschaften ist faserverstärktes Polyurethan (Halbhartschaumsysteme) ebenfalls als Kunststoffmaterial geeignet.

- 45 [0134] Die Kunststoffmaterialien weisen vorzugsweise Fasern in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 7 bis 25 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-% auf. Als Fasern kommen Naturfasern wie Flachs, Hanf, Jute, Sisal, Ramie oder Carnaf zum Einsatz. Bevorzugt sind Kohlenstoff- und Glasfasern.

- 50 [0135] Die verwendeten Glasfasern können aus E-, A- oder C-Glas sein und sind vorzugsweise mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet. Ihr Durchmesser liegt im allgemeinen bei 6 und 20 µm. Es können sowohl Endlosfasern (rovings) als auch Schnittglasfasern (staple) mit einer Länge von 1 bis 15 mm, vorzugsweise 5 bis 10 mm, eingesetzt werden. Geeignete Schichten setzen sich z. B. zusammen aus ungesättigten Polyesterharzen, sind dem Fachmann im übrigen bekannt und können auch kommerziell erhalten werden (z. B. Crotec® (OCF)).

- 55 [0136] Die erfindungsgemäßen Kunststoffformteile können im Kraftfahrzeugbereich, insbesondere als Kraftfahrzeugkarosserieinnen- und/oder -außenteile zum Einsatz kommen, z. B. als kleinere Kraftfahrzeugkarosserieaußenteile, wie Spiegel oder Verblendungen, oder als großflächige Karosserieaußenteile wie Kotflügel, Hauben, Abdeckungen, Spoiler, Türen, Stoßstangen oder Stoßfänger, des weiteren als Gehäuse von Haushalts- und Elektrogeräten, als Batterieträger, Fassadenverkleidungen, Fußbodenbeläge, Handy-Gehäuse oder Sitzschalen.

- 60 [0137] Die erfindungsgemäßen Verbundschichtfolien bzw. die mittels Hinterspritzen, Hinterprägen, Hinterschäumen oder Hintergießen daraus erhaltenen Kunststoffformteile zeichnen sich durch einen sehr hohen, seidigen Glanz aus der Tiefe aus. Sie sind insbesondere im Bewitterungstest hinsichtlich Bewitterungsstabilität und Farbkonzanz konventionell eingefärbten Kunststoffverbundsystemen überlegen und im Vergleich mit herkömmlichen Metalllackierungen mindestens gleichwertig. Außerdem läßt sich die Farbe dieser Formteile unproblematisch mit der Farbe lackierter Metallflächen in Übereinstimmung bringen, so daß ein Einsatz in der Serienproduktion möglich ist.

DE 100 57 164 A 1

Beispiele

A) Herstellung von erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen

Beispiel 1

5

[0138] In eine Lösung von 300 g eines handelsüblichen Polymethylmethacrylats (Lucryl KR 2006/I, BASF) in 11 Aceton wurden 100 g eines blausilbernen, mit Ammoniak reduzierten, TiO_2 -Glimmerpigments (mittlerer Teilchendurchmesser (d_{50}) 21 μm ; Paliocrom Blausilber L6000, BASF) schonend unter Verwendung eines Flügelrührers eingerührt.

[0139] Die erhaltene Pigmentdispersion wurde anschließend in einem Wirbelschichttrockner (Durchmesser des Wirbelboden 150 mm, zylindrische Höhe 500 mm) auf 1,6 kg PMMA-Stranggranulat (Länge etwa 3 mm, Dicke 1 bis 3 mm, mittleres Gewicht pro Granulatteilchen 0,015 g), das mit 70 m^3/h auf 70°C erhitzter Luft fluidisiert wurde, in 2 h (0,7 kg/h) aufgedüst.

[0140] Es wurden 1992 g einer 5 gew.-%igen Pigmentzubereitung in Form eines rieselfähigen, abriebfesten Granulats mit einem Durchmesser von 2 bis 4 mm erhalten.

15

Beispiel 2

[0141] Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurden 100 g eines kupferfarbenen, mit Aluminium und Mangan dotierten, plättchenförmigen α -Eisen(III)oxidpigments (mittlerer Teilchendurchmesser (d_{50}) 18 μm ; Paliocrom Kupfer L3000, BASF) eingesetzt.

20

[0142] Es wurden 1994 g einer 5 gew.-%igen Pigmentzubereitung in Form eines rieselfähigen, abriebfesten Granulats mit einem Durchmesser von 2 bis 4 mm erhalten.

Beispiel 3

25

[0143] Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurden 100 g eines Fe_2O_3 -beschichteten Aluminiumpigments (mittlerer Teilchendurchmesser (d_{50}) 20 μm ; Paliocrom Orange L2800, BASF) eingesetzt.

[0144] Es wurden 1993 g einer 5 gew.-%igen Pigmentzubereitung in Form eines rieselfähigen, abriebfesten Granulats mit einem Durchmesser von 2 bis 4 mm erhalten.

30

Beispiel 4

[0145] Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurden 100 g Aluminiumplättchen (mittlerer Teilchendurchmesser 10 bis 12 μm ; Stapa Hydrolux® 2192; Eckart) eingesetzt.

35

[0146] Es wurden 1984 g einer 5 gew.-%igen Pigmentzubereitung in Form eines rieselfähigen, abriebfesten Granulats mit einem Durchmesser von 2 bis 4 mm erhalten.

Beispiel 5

40

[0147] In eine Lösung von 1500 g des PMMA aus Beispiel 1 in 5 l Aceton wurden 500 g Aluminiumplättchen (mittlerer Teilchendurchmesser (d_{50}) 17 μm ; Stapa Hydrolux 8154; Eckart) schonend unter Verwendung eines Flügelrührers eingerührt. Dieser Ansatz wurde neunmal reproduziert.

[0148] Die insgesamt erhaltene Pigmentdispersion wurde anschließend in einem Wirbelschichttrockner (Durchmesser des Wirbelboden 800 mm, zylindrische Höhe 2000 mm) auf 80 kg PMMA-Stranggranulat (Länge etwa 3 mm, Dicke 1 bis 3 mm, mittleres Gewicht pro Granulatteilchen 0,015 g), das mit 2700 m^3/h auf 70°C erhitzter Luft fluidisiert wurde, in 3 h (25 kg/h) aufgedüst.

45

[0149] Es wurden 99,8 kg einer 5 gew.-%igen Pigmentzubereitung in Form eines rieselfähigen, abriebfesten Granulats mit einem Durchmesser von 2 bis 4 mm erhalten.

50

Beispiel 6

[0150] Eine Mischung von 50 g naßchemisch hergestelltes nadelförmiges Eisenoxid (C.I. Pigment Red 101; Dicke der Nadeln 5 bis 10 nm, Länge der Nadeln 50 bis 100 nm), 60 g eines handelsüblichen PMMA (Plexiglas Glasklar 7N; Röhm), 300 g Aceton und 600 g Zirkonoxidperlen (SAZ, Durchmesser 1 bis 1,6 mm) wurde in einem 1 l-Schraubglas 4 h in einer Skandex-Schüttelmaschine geschüttelt. Dieser Ansatz wurde noch einmal wiederholt.

55

[0151] Die insgesamt erhaltene Pigmentdispersion wurde anschließend nach Abtrennung der Zirkonoxidperlen durch Einrühren in eine Lösung von 180 g des gleichen PMMA-Granulats in 0,6 l Aceton verdünnt und danach analog Beispiel 1 auf 1,6 kg PMMA-Stranggranulat (Länge etwa 3 mm, Dicke 1 bis 3 mm, mittleres Gewicht pro Granulatteilchen 0,015 g) aufgedüst.

60

[0152] Es wurden 1998 g einer 5 gew.-%igen Pigmentzubereitung in Form eines rieselfähigen, abriebfesten Granulats mit einem Durchmesser von 2 bis 4 mm erhalten.

Beispiel 7

65

[0153] Es wurde analog Beispiel 6 vorgegangen, jedoch wurden bei der Dispergierung pro Ansatz zusätzlich 10 g des als Polymer C in der DE-A-44 46 383 beschriebenen Dispergiermittels in Form einer 50 gew.-%igen Lösung in Toluol zugegeben.

DE 100 57 164 A 1

Beispiel 8

5 [0154] Zu einer Lösung von 63 g des PMMA aus Beispiel 6 in 187 g Aceton in einer verschließbaren 500 ml-Glasflasche wurden 27 g des nadelförmigen Eisenoxidpigments aus Beispiel 6 und 250 ml Glasperlen (Durchmesser 2 mm) gegeben. Die Mischung wurde 4 h intensiv in einer Skandex-Schüttelmaschine geschüttelt.

[0155] Die erhaltene Pigmentdispersion wurde nach Abtrennung der Glasperlen über einen Tropfengranulator auf ein poliertes Stahlblech gegeben und bei 50°C getrocknet.

10 [0156] Es wurde eine 30 gew.-%ige Pigmentzubereitung in Form eines linsenförmigen Granulats mit einem Durchmesser von 2 bis 5 mm erhalten.

Beispiel 9

15 [0157] Es wurde analog Beispiel 8 vorgegangen, jedoch wurden zusätzlich 5,4 g des als Polymer C in der DE-A-44 46 383 beschriebenen Dispergiemittels in Form einer 50 gew.-%igen Lösung in Toluol zugegeben.

B) Anwendung von erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen

B1) Herstellung von eingefärbten Verbundschichtfolien

Beispiel 10

20 [0158] Es wurden Verbundschichtfolien folgenden Aufbaus hergestellt:

25 (1) Substratschicht: 600 µm dicke Schicht aus einem handelsüblichem Acrylnitril-Styrol-Acrylester-Copolymer (ASA; Luran S; BASF)

(2) Farbgebende Zwischenschicht: 200 µm dicke Schicht aus einem handelsüblichen Polymethylmethacrylat (PMMA; Lucryl; BASF), jeweils 2%ig mit den Pigmentzubereitungen aus den Beispielen 1 bis 5 pigmentiert

(3) Deckschicht: 50 µm dicke Schicht aus einem handelsüblichen Polymethylmethacrylat (PMMA; Lucryl; BASF)

30 [0159] Die Komponenten der einzelnen Schichten (1) bis (3) wurden jeweils in einem separaten Einschnellenextruder bei 250 bis 260°C aufgeschmolzen und homogenisiert. Die Schmelzströme wurden in einem Feedblock vor dem Eintritt in die Breitschlitzdüse aufeinandergelegt und als Schichtverbund auf die Düsenbreite (1,2 m) verstreckt.

[0160] Es wurden sehr brillante Verbundschichtfolien mit sehr guten Tiefzieheigenschaften erhalten. Der koloristische Eindruck dieser Folien war mit dem entsprechender Lackierungen vergleichbar.

35 [0161] Zum Vergleich wurden Verbundschichtfolien hergestellt, deren farbgebende Zwischenschicht (2) unter Verwendung von auf herkömmliche Weise nach dem Coldfeed-Verfahren hergestellten Pigmentkonzentraten eingefärbt wurden:

Vergleichsbeispiel V1

40 [0162] Es wurde ein Pigmentkonzentrat in Form eines Stranggranulats mit einem Durchmesser von 3 bis 4 mm eingesetzt, das durch Mischen von 100 g des Glanzpigments aus Beispiel 1 und 1900 g des PMMA aus Beispiel 1 und gemeinsame Extrusion in einem Doppelschneckenextruder (Coldfeed) erhalten wurde.

Vergleichsbeispiel V2

45 [0163] Es wurde analog Vergleichsbeispiel V2 vorgegangen, jedoch wurden 100 g des Glanzpigments aus Beispiel 2 eingesetzt.

50 [0164] Der koloristische Eindruck der mit diesen Pigmentkonzentraten erhaltenen Verbundschichtfolien unterschied sich aufgrund der Schädigung des Glanzpigments bei der Einarbeitung in das Polymer deutlich von dem der erfindungsgemäßen Folien und war nicht mit dem Eindruck entsprechender Lackierungen vergleichbar.

[0165] Weiterhin wurde zum Vergleich ein spritzlackiertes Blech hergestellt:

Vergleichsbeispiel V3

55 [0166] Ein handelsüblicher Wasserbasislack auf Polyurethanbasis wurde 4%ig mit dem Glanzpigment aus Beispiel 1 pigmentiert und als Basecoat deckend auf ein gebondertes Prüfblech gespritzt wurde. Nach dem Ablüften wurde das Blech mit einem handelsüblichen Klarlack durch pneumatische Zerstäubung spritzlackiert. Der Lack wurde anschließend 30 min bei 130°C eingebrannt.

60 [0167] Die CIELAB-Werte Hue (Farbwinkel in °), C* (Chroma) und L (Helligkeit) der mit den Pigmentzubereitungen aus den Beispielen 1 bis 5 bzw. den Vergleichsbeispielen v1 und V2 eingefärbten Verbundschichtfolien sowie der Lackierung V3 wurden mit einem Gonio-Spektralphotometer Multiflash (Fa. Optronik) bei einer winkeldifferenz von 25°, 45°, 70° bzw. 110° zum Glanzwinkel unter Verwendung der Normlichtart D65 gemessen und sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle

Pigmentzuber. aus Bsp.	Hue [°]	C*	L	Hue [°]	C*	L	Hue [°]	C*	L	Hue [°]	C*	L
1	253	14,0	63,6	257	9,3	28,2	261	6,7	16,3	265	6,2	11,6
V1	253	13,9	59,2	248	7,0	26,9	239	4,2	20,3	233	3,6	17,4
Lackierung V3	254	14,8	63,0	258	9,4	26,9	263	6,7	15,9	266	5,9	12,4
2	50,0	47,2	51,5	51,2	47,5	40,5	50,8	46,1	38,3	50,1	46,1	37,5
V2	49,4	45,2	50,7	50,6	50,3	35,2	50,2	49,8	30,8	49,2	49,0	28,8
3	61,7	62,8	46,7	58,9	36,8	25,1	53,6	22,9	16,0	50,5	19,0	12,3
4	241	2,0	100,3	239	1,0	50,3	218	0,5	33,7	194	0,4	27,8
5	241	1,8	96,4	242	1,3	56,3	221	0,6	38,0	172	0,5	31,2

B2) Herstellung transparenter Kunststoffeinfärbungen

Beispiel 11

[0168] Die in Beispiel 6 bis 9 erhaltenen Pigmentzubereitungen eignen sich hervorragend zur Herstellung transparenter Kunststoffeinfärbungen.

[0169] Zur Bestimmung der Transparenz ihrer Ausfärbungen in PMMA wurde die Differenz der Lichtreflexion über schwarzem und weißem Untergrund als Kontrast-Delta-E-Wert (Farbstand nach DIN 6174 gegenüber Idealschwarz) ge-

messen. Je größer die Differenz und damit auch der Kontrast-Delta-E-Wert ist, umso weniger wird der Untergrund abgedeckt, und umso transparenter ist die Ausfärbung.

[0170] Dazu wurden 2 mm dicke, 0,02 gew.-%ig pigmentierte PMMA-Probeplättchen durch Homogenisierung von Gemischen entsprechender Mengen der Pigmentzubereitungen aus Beispiel 6 bis 9 und des Polymethacrylats aus Beispiel 6 in einem Zweischnellenextruder bei 250°C und anschließendes Spritzgießen der Schmelzen in entsprechende Formen hergestellt.

[0171] Zum Vergleich wurde eine Ausfärbung mit dem nicht mit PMMA belegten Pigment aus Beispiel 6 hergestellt. Um eine vergleichbare Farbtiefe zu erreichen, wie sie für eine vergleichende Bestimmung der Transparenz erforderlich ist, mußte die zehnfache Pigmentmenge eingesetzt werden (0,2%ige Pigmentierung).

[0172] Zusätzlich wurde mit einem herkömmlichen Spektralphotometer mit 45/0°-Geometrie auch die Farbtoneinheit (Chroma C*) der eingefärbten Plättchen ermittelt. Je größer C* ist, umso brillanter ist die Ausfärbung.

[0173] Es wurden folgende Kontrast-Delta-E-Werte und C*-Werte erhalten:

Pigmentzubereitung aus Beispiel 6 bzw. 8:

Kontrast-Delta-E = 40,4; C* = 57,4.

Pigmentzubereitung aus Beispiel 7 bzw. 9:

Kontrast-Delta-E = 41,5; C* = 60,1.

Vergleich: Kontrast-Delta-E = 9,8; C* = 44,2.

Patentansprüche

1. Pigmentzubereitungen in Granulatform, enthaltend ein Pigment (A), mindestens ein thermoplastisches Polymer (B) und gewünschtenfalls ein Dispergiermittel (C), erhältlich durch
 - a) Dispergierung des Pigments (A) in einer Lösung des Polymeren (B) in einem organischen Lösungsmittel in An- oder Abwesenheit eines Dispergiermittels (C) und
 - b) anschließende Granulatbildung unter Entfernung des Lösungsmittels.
2. Pigmentzubereitungen nach Anspruch 1, bei denen Schritt b) in Gegenwart eines Granulats aus einem thermoplastischen Polymer (B) erfolgt, auf das die in Schritt a) erzeugte Dispersion als Schicht aufgebracht wird.
3. Pigmentzubereitungen nach Anspruch 1 oder 2, die als Komponente (A) ein Pigment aus der Gruppe der organischen und anorganischen Bunt-, Weiß- und Schwarzpigmente, der Glanzpigmente und der Flüssigkristallpigmente enthalten.
4. Pigmentzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, die als Komponente (B) ein oder mehrere thermoplastische Polymere aus der Gruppe der Acrylharze, Styrolpolymere, Vinylpolymere, Polycarbonate, Polyamide, Polyester und thermoplastischen Polyurethane enthalten.
5. Pigmentzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, die 0,1 bis 40 Gew.-% der Komponente (A), 60 bis 99,9 Gew.-% der Komponente (B) und 0 bis 8 Gew.-% der Komponente (C) enthalten.
6. Verfahren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) das Pigment (A) in einer Lösung des Polymeren (B) in einem organischen Lösungsmittel in An- oder Abwesenheit eines Dispergiermittels (C) dispergiert und
 - b) anschließend unter Entfernung des Lösungsmittels granuliert.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Schritt b) in Gegenwart eines Granulats aus einem thermoplastischen Polymer (B) vornimmt, auf das die in Schritt a) erzeugte Dispersion als Schicht aufgebracht wird.
8. Verfahren zur Einfärbung von Kunststoffmassen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pigmentzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 in die Kunststoffmassen einarbeitet.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man es zur Einfärbung von Folien, Platten, Profilen, Formteilen, Spritzgußteilen oder Fasern einsetzt.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man es zur Einfärbung der farbgebenden Schicht von Verbundschichtplatten und -folien einsetzt.
11. Kunststoffmassen, eingefärbt mit den Pigmentzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5.
12. Kunststoffmassen nach Anspruch 11, die auf Kunststoffen aus Acrylharzen, Styrolpolymerisaten, Polycarbonaten, Polyestern, Polyamiden, Polyethersulfonen, Polysulfonen, Polyvinylchlorid, Polyetherimiden, Polyetherketonen, Polyphenylsulfiden, Polyphenylenethern oder deren Mischungen, die jeweils gegebenenfalls Zusatzstoffe enthalten, basieren.
13. Verbundschichtfolien, enthaltend mindestens eine farbgebende Schicht, die mit den Pigmentzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 eingefärbt ist.
14. Verbundschichtfolien nach Anspruch 13, die im wesentlichen in dieser Reihenfolge umfassen:
 - (1) mindestens eine Substratschicht (1), enthaltend ASA-Polymerisate, ABS-Polymerisate, Polycarbonate, Polyester, Polyamide, Polyetherimide, Polyetherketone, Polyphenylsulfide, Polyphenylenether oder Mischungen dieser Polymere, gewünschtenfalls eingefärbt mit den Pigmentzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5,
 - (2) mindestens eine farbgebende Zwischenschicht (2), enthaltend Kunststoffmassen aus Acrylharzen, Styrolpolymeren, Polycarbonaten, Polyestern, Polyamiden, Polyethersulfonen, Polysulfonen, Polyvinylchlorid, Polyurethanen oder deren Mischungen, eingefärbt mit den Pigmentzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, und
 - (3) mindestens eine transluzente oder transparente Deckschicht (3), enthaltend Poly(meth)acrylate, schlagzähe Poly(meth)acrylate, Fluor(co)polymere, ABS-Polymerisate, Polycarbonate, Polyethylenterephthalat, SAN-Copolymerisate oder deren Mischungen.

DE 100 57 164 A 1

15. Verbundschichtfolien nach Anspruch 13, die im wesentlichen in dieser Reihenfolge umfassen:
- (1) mindestens eine farbgebende Substratschicht (1'), enthaltend ASA-Polymerisate, ABS-Polymerisate, Polycarbonate, Polyester, Polyamide, Polyetherimide, Polyetherketone, Polyphenylsulfide, Polyphenylenether oder deren Mischungen, eingefärbt mit den Pigmentzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, und
 - (3) mindestens eine transluzente oder transparente Deckschicht (3), enthaltend Poly(meth)acrylate, schlag- 5
zähe Poly(meth)acrylate, Fluor(co)polymere, ABS-Polymerisate, Polycarbonate, Polycyhtylenterephthalat, SAN-Copolymerisate oder deren Mischungen.
16. Verbundschichtfolien nach Anspruch 14 oder 15, die eine aus ASA-Polymerisaten oder aus einem Blend aus ASA-Polymerisaten und Polycarbonaten aufgebaute Substratschicht enthalten.
17. Kunststoffformteile, im wesentlichen enthaltend eine Verbundschichtfolie gemäß den Ansprüchen 14 bis 16, die 10
mindestens eine Fläche des Kunststoffformteils begrenzt und dabei über die Substratschicht mit dem hinterprägten, hinterspritzten, hintergossenen oder hinterschäumten Kunststoffformmaterial verbunden ist.
18. Kunststoffformteile nach Anspruch 17, bei denen es sich um Karosserieinnen- und/oder -außenteile, Gehäuse 15
von Haushalts- und/oder Elektrogeräten, Batterieträger, Sitzschalen, Fassadenverkleidungen, Handygehäuse oder Fußbodenbeläge handelt.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65